

⑫ 公開特許公報(A)

平3-37643

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月19日

G 03 C 1/34
1/0477102-2H
7102-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全17頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真用カブリ抑制剤

⑯ 特 願 平1-171878

⑰ 出 願 平1(1989)7月5日

⑱ 発 明 者 平 林 茂 人 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者 加 口 裕 之 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 中島 幹雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真用カブリ抑制剤

2. 特許請求の範囲

カブリ抑制剤残基を部分構造として有するゼラチンであることを特徴とするハロゲン化銀写真用カブリ抑制剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀写真用カブリ抑制剤に関し、更に詳しくはハロゲン化銀写真感光材料に使用してカブリの発生を防止する写真用カブリ抑制剤に関する。

〔発明の背景〕

感光性ハロゲン化銀乳剤を含むハロゲン化銀写真感光材料(以下、感光材料という。)で特に化学的に増感されたものは、露光されなくても現像し得る核の存在に起因するカブリを生じる傾向があり、このカブリは高温または長時間で現像され

た場合、あるいは感光材料の保存中、特に高温・高温下での経時保存中に発生し易いことがよく知られている。

カブリの増大は感度の減少と階調の劣化を招き、画像再現性を著しく阻害するので、カブリ防止の目的で多年に亘って多くの物質をハロゲン化銀乳剤に添加する試みがなされてきた。

代表的なものとしては、例えばリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)、176巻、1978年12月、17643(VI)に詳しく記載されている。また、特に有効なカブリ抑制剤としては、T.H. James著ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)第4版、Macmillan社刊(1977年)393～399頁に記載され作用機構も説明されている。

しかし、これら多くのカブリ抑制技術も近年の感光材料の高感度化、高活性化ならびに高迅速処理化に対して充分対応することは難しく、特に高温下(約45℃以上)に放置されたり、高温・高湿

(約50~80℃、相対湿度約50~90%)下で保存されたりする苛酷な条件下でのカブリ抑制性および写真特性安定性に欠けるのが実状である。すなわち、前述の多くの公知化合物を上記の条件に適応させるための有効濃度で使用すると、感度の低下および階調の劣化が著しく、カブリ抑制剤の必須要素であるところの感度(階調):カブリのバランスを維持することができない。

一方、最近現像処理の迅速化と共に感光材料をランニング処理する際の補充液量の低減化(低補充化)への要請が急速に高まりつつあるが、従来用いられているカブリ抑制剤は、特に現像液を低補充化した場合、感光材料から流出した抑制剤が現像液中に蓄積し、処理液の活性が低下してしまうという重大な欠点を有することが見出された。

従って、苛酷な条件下においてもカブリ発生による感度の損失、階調の劣化など写真特性を悪化させることがなく、かつ現像処理液の活性が低下しないカブリ抑制技術の開発が強く望まれている。

(以下、本発明の化合物と称することもある。)によって達成される。

以下、本発明を更に具体的に説明する。

本発明に係る一般式[Ⅰ]で表される化合物は、ゼラチンとカブリ抑制剤とを結合する方法によって製造され、カブリ抑制剤の特性を著しく損なわない方法であればいかなる方法でもよい。

具体的な結合方法としては、「コラーゲン及びゼラチンの化学修飾」豊田春和・長南康正:皮革化学30(1)、3(1984)に詳しく記載されているが、これらの中で代表的な方法を以下に挙げる。

1)ゼラチンのポリペプチド鎖のアミノ末端アミノ酸の α -アミノ基あるいはリジンやヒドロキシリジン残基の側鎖の ϵ -アミノ基に、カブリ抑制剤に結合したカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、クロロホルミル基、クロロホルミル基、クロロホルミル基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、クロロカルボニルオキシ基を反応させてアミド結合、スルホンアミド

[発明の目的]

本発明は上記の実状に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、感光材料を高温下あるいは高温・高温下で経時保存した場合にも安定した写真特性を維持し、カブリの発生を防止するハロゲン化銀写真用カブリ抑制剤を提供することにある。

本発明の第2の目的は、感度の低下や階調の劣化を招く恐れのないハロゲン化銀写真用カブリ抑制剤を提供することにある。

本発明の第3の目的は、高温迅速処理、特に30℃以上で現像した時のカブリ発生を著しく軽減するハロゲン化銀写真用カブリ抑制剤を提供することにある。

更に本発明の第4の目的は、現像液の補充量を低減しても現像液の活性が低下しないハロゲン化銀写真用カブリ抑制剤を提供することにある。

[発明の構成]

本発明の上記目的は、カブリ抑制剤残基を部分構造として有するゼラチンであるカブリ抑制剤

結合、ウレイド結合、チオウレイド結合、ウレタン結合を形成する方法。

2)ゼラチンの主鎖または側鎖に結合したカルボキシル基、即ちゼラチンのポリペプチド鎖のカルボキシル末端アミノ酸の α -カルボキシル基、アスパラギン酸残基側鎖の β -カルボキシル基あるいはグルタミン酸残基側鎖の γ -カルボキシル基に、水溶性のカルボジイミドを作用させてカルボキシル基を活性化した後、カブリ抑制剤に結合したアミノ基あるいはヒドロキシル基を反応させてアミド結合やエステル結合を形成する方法。

3)ゼラチンの主鎖または側鎖に結合したアミノ基、カルボキシル基あるいはヒドロキシル基とを X_1-L-X_2 で表される2つの反応性基を有する化合物を介して連結する方法。

ここで式中の X_1 および X_2 は、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、クロロホルミル基、クロロホルミル基、クロロホルミル基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、クロロカルボニルオキシ基、アリアルカルボニル

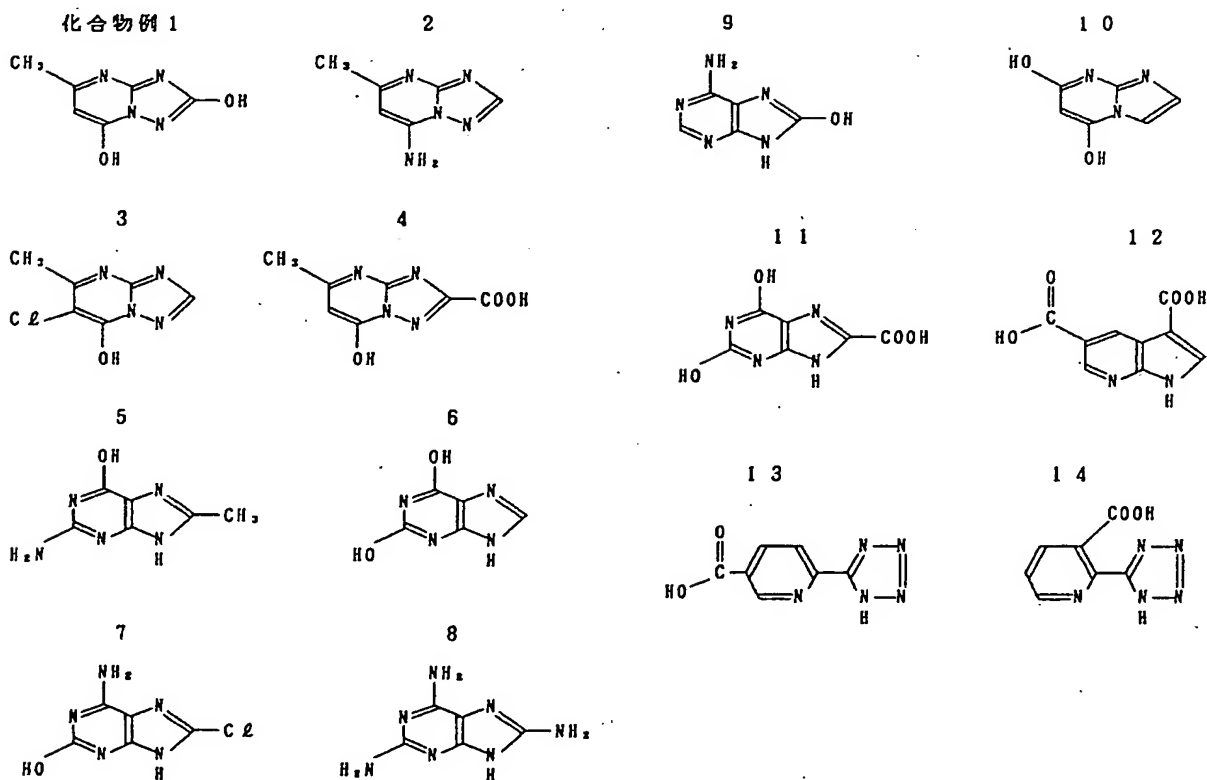
オキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アルキルスルホニルオキシ基およびアリールスルホニルオキシ基を表し、しは2価の連結基、例えば置換および未置換のアルキレン基、置換および未置換のアリーレン基および置換および未置換のヘテロ環基を表す。

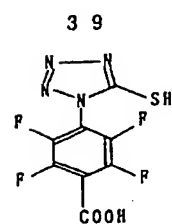
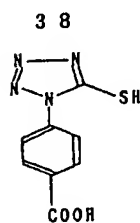
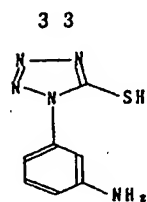
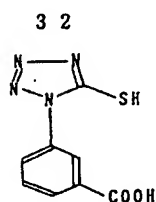
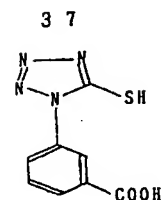
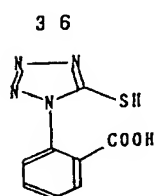
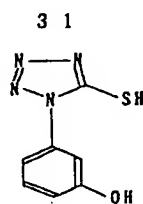
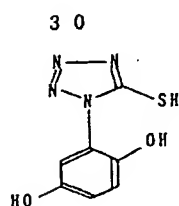
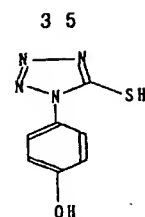
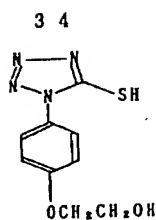
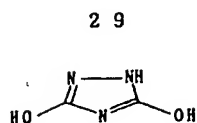
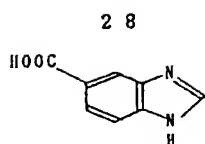
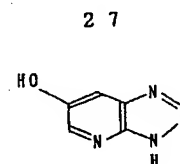
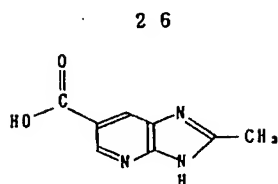
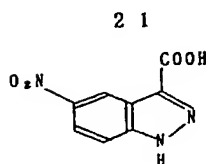
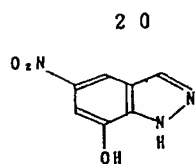
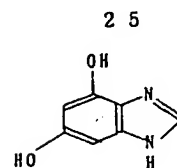
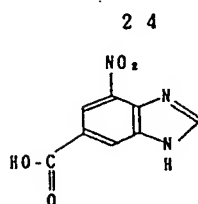
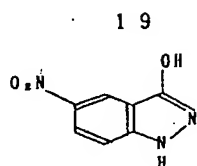
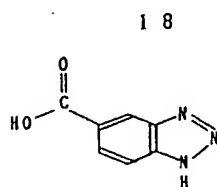
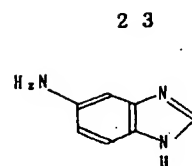
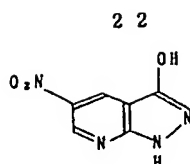
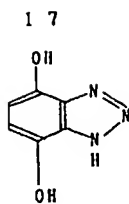
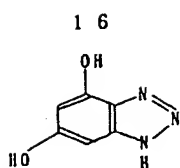
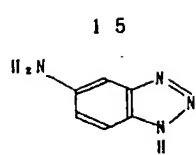
カルボキシル基を活性化させる方法としては、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(EDC)、1-シクロヘキシル-3-(2-モルホリニル-4-エイル)カルボジイミド・メト-p-トルエンスルホン酸(CMC)、1-ベンジル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(BDC)等の水溶性カルボジイミドやN-エイル-5-フェニルイソキサゾリウム-3'-スルホナート(ウッドワード試薬社製)等の縮合試薬を用いる方法、ペンタクロロフェニルクロロアセテート(TCA-OPCP)、p-ニトロフェニルトリフルオロアセテート(TFA-OP

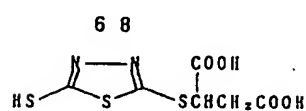
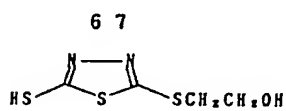
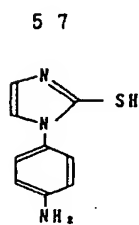
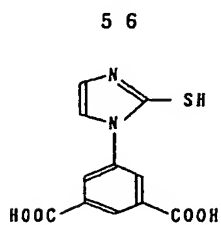
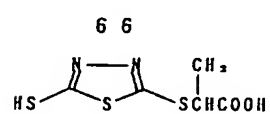
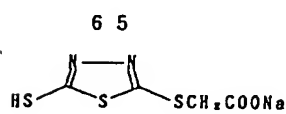
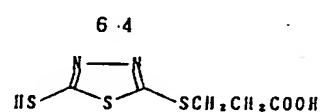
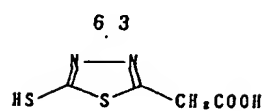
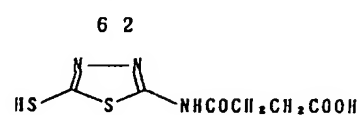
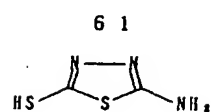
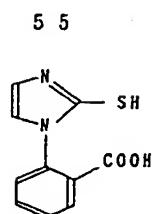
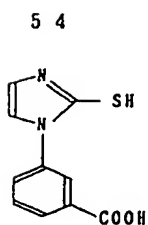
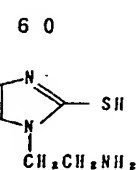
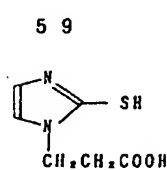
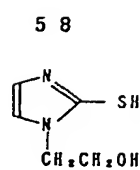
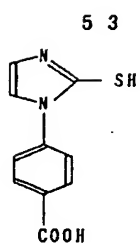
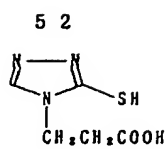
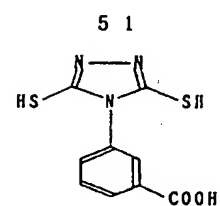
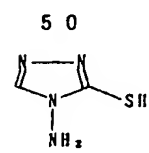
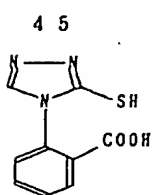
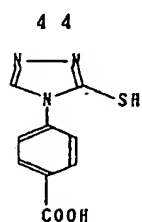
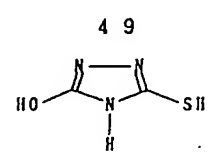
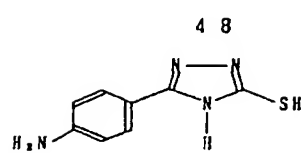
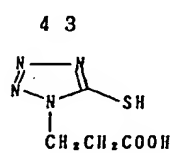
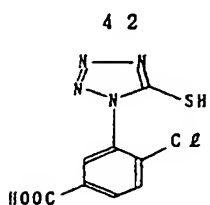
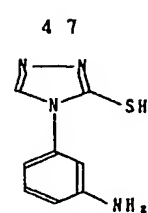
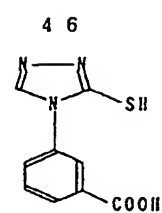
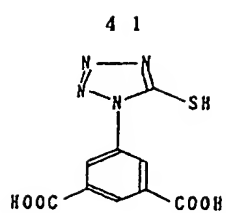
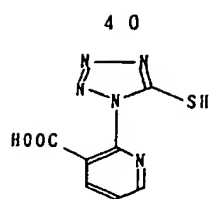
NP)、p-ニトロフェニルクロロホルソートとを用いる活性エステル法、塩化チオニル等を用いる酸クロライド法等が挙げられる。

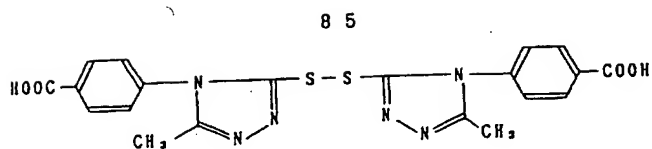
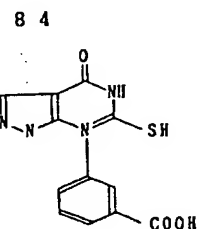
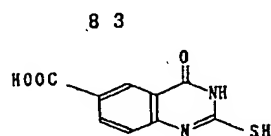
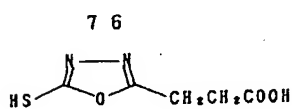
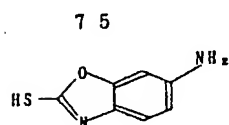
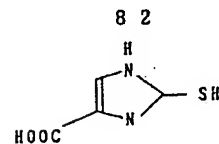
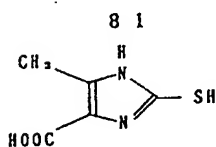
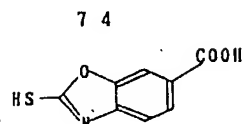
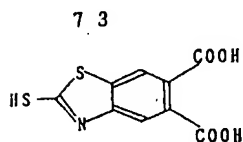
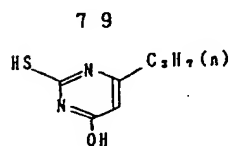
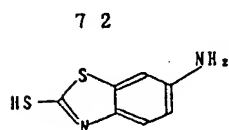
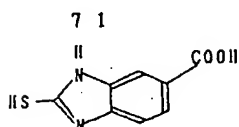
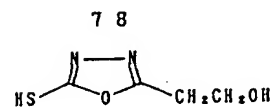
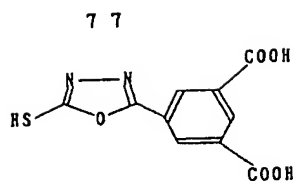
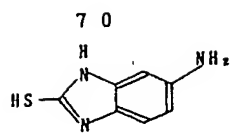
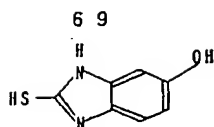
以下に本発明において好ましく用いられる、本発明の化合物中のカブリ抑制剤残基(FI)の具体例をカブリ抑制剤構造をもって示すが、本発明はこれらに限定されない。

なお、これらのカブリ抑制剤の中でアミノ基又はヒドロキシル基を有するものは、これらカブリ抑制剤のアミノ基又はヒドロキシル基から、それぞれ水素原子(プロトン)1個を除いたものがカブリ抑制剤残基(FI)となり、カルボキシル基を有するカブリ抑制剤は、該カルボキシル基から-OH(ヒドロキシル基)を除いたものがカブリ抑制剤残基(FI)となる。









以下余白

以下に本発明の化合物の合成例を示すが、他の化合物も同様に合成することができる。

合成例-1 (例示-1)

4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン-2-カルボン酸(化合物例-4) 500mg を水200ml に溶解し、pH 4.5 に調整した。

次に1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩500mg を加え、pH 4.7 に保ちつつ30分間反応させた。その後さらに5%ゼラチン溶液(0.1Mリン酸バッファー、pH 8.0)150ml を加えて40℃で2時間撹拌した。反応後、透析、限外濾過濃縮し、凍結乾燥して目的物8.2gを得た。4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン-2-カルボン酸のゼラチンへの導入率は1.3wt%であった。

合成例-2 (例示-2)

2-メルカプト-5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール(化合物例61) 300mg を水200ml

に溶解し、pH 4.5 に調整した。

次に1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩500mgを加え、pH 4.7 に保ちつつ30分間反応させた。その後さらに5%ゼラチン溶液(0.1Mリン酸バッファー、pH 8.0)150mlを加えて40℃で2時間撹拌した。反応後、透析、限外濾過濃縮し、凍結乾燥して目的物5.7gを得た。

2-メルカプト-5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾールのゼラチンへの導入率は1.3wt%であった。

合成例-3(例示-3)

4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸(化合物例38)400mgを1%水酸化ナトリウム水溶液200mlに溶解し、pH 4.5 に調整した。

次に1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩500mgを加え、pH 4.7 に保ちつつ30分間反応させた。その後さらに5%ゼラチン溶液(0.1Mリン酸バッ

ファー、pH 8.0)150mlを加えて40℃で2時間撹拌した。反応後、透析、限外濾過濃縮し、凍結乾燥して目的物4.7gを得た。

4-(5-メルカプト-1-テトラゾリル)安息香酸のゼラチンへの導入率は1.4wt%であった。

合成例-4(例示-4)

γ-[1-(2-メルカプト)イミダゾリル]プロピオン酸(化合物例59)430mgを1%水酸化ナトリウム水溶液200mlに溶解し、pH 4.5 に調整した。

次に1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩500mgを加え、pH 4.7 に保ちつつ30分間反応させた。その後さらに5%ゼラチン溶液(0.1Mリン酸バッファー、pH 8.0)150mlを加えて40℃で2時間撹拌した。反応後、透析、限外濾過濃縮し、凍結乾燥して目的物4.4gを得た。

γ-[1-(2-メルカプト)イミダゾリル]プロピオン酸のゼラチンへの導入率は1.2wt%であった。

本発明の化合物はカブリ抑制剤として使用することができ、感光材料の親水性コロイド層[例えば、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層(中間層、フィルター層、ハレーション防止層、保護層、下塗り層等)]の少なくとも1層に含有される。好ましくはハロゲン化銀乳剤層およびその隣接親水性コロイド層の少なくとも一層であり、特に好ましい層としてはハロゲン化銀乳剤層である。

本発明の化合物の添加量は、感光材料や化合物の種類などにより様ではないが、ハロゲン化銀乳剤層の場合はハロゲン化銀1モル当り0.1mg~1.00mgの範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは10mg~10gである。非感光性親水性コロイド層に対する添加量は塗布1m²当り1mg~50mgの範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは10mg~5mgである。

これらの化合物は水または親水性有機溶媒(例えばメタノール、ジメチルホルムアミド等)に溶解して所要の構成層に添加される。

また、本発明の化合物の添加時期はハロゲン化銀乳剤の場合、化学熟成中、化学熟成終了後、及び/又は乳剤塗布直後に添加されるが、より好ましいのはハロゲン化銀乳剤の化学熟成終了時である。

本発明に用いられる感光材料は、次の様な種々のタイプの感光材料に適用できる。

例えば、汎用黑白用、X線記録用、製版用、カラーポジ用、カラーネガ用、カラーペーパー用、反転カラー用、直接ポジ用、熱現像用などの感光材料、あるいは表面潜像型ハロゲン化銀粒子と内部カブリ核を有するハロゲン化銀粒子とを用いた米国特許2,996,382号、同3,178,282号明細書に記載の方法による感光材料に用いることができるが、特に多層構成のカラー感光材料への適用が有利である。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができ

る。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア／シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤（多分散乳剤と称する）を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤（単分散乳剤と称する）を単独又は数種類混合してもよい。また、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

該乳剤は常法により化学増感することができ、また、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に

物は有利である。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、5-ピラゾロン系カプラー、ピラゾロアゾール系カプラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カプラー、開鎖アシルアセトニトリル系カプラー、インダゾン系カプラー等を用いることができる。

シアン色素形成カプラーとしては、フェノールまたはナフトール系カプラーが一般的に用いられる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中および／または乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有されてもよい。

感光材料には、マット剤、滑剤、画像安定剤、ホルマリンスカベンジャー、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、界面活性剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネート

増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、また、可塑剤、水不溶性または難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

カラー感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。更に色補正の効果を有している競合カプラーおよび現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤および減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びビバロイルアセトアニリド系化合

した紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明に用いられる感光材料を現像処理するには、公知の方法が用いられる。処理温度は18℃から50℃の間で用いられ、目的に応じて、黑白写真処理、リス型現像処理あるいは色素像を形成すべきカラー写真処理のいずれも適用できる。また、熱現像用感光材料においては100℃以上の温度で処理される。

[本発明の効果]

カブリ抑制剤として用いられる本発明の化合物から選ばれる少なくとも1つを、ハロゲン化銀乳剤層または隣接する親水性コロイド層に添加含有させることにより、経時保存中高温下あるいは高温・高湿下で貯蔵されてもカブリの発生が抑制されると共に、感度の低下や階調の劣化をきたす恐れが少なく、かつ現像液を低補充化しても現像処理液の活性が低下しない優れた写真感光材料が得られる。

〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、これは本発明を説明するための一例であって、本発明は、これらに限定されるものではない。

実施例 - 1

沃化銀3.0モル%を含む高感度ネガ用沃臭化銀乳剤を金および硫黄増感法により最高感度まで化学熟成したのち、ハロゲン化銀1モル当り4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1.0gを添加して熟成を停止させた。

得られた乳剤を13分割して1部をそのままブランク試料とし、他の試料に下記第1表の如く本発明の化合物および比較化合物を添加し、十分に吸着せしめたのち、塗布助剤としてサボニンの適量および硬膜剤としてホルマリンの適量を添加して塗布用乳剤を調製した。

塗布用乳剤を下引済みのポリエステルベース上に銀量が3g/m²になるように均一塗布してから乾燥して13種の試料を作製した(No.1~13)。

但し、カブリ値はベース濃度を差し引いた値を示し、感度値はカブリ値+0.5の位置の感度から、本発明の乳剤のブランク試料(No.1)の自然放置3日のものを100として表した相対感度で表し、ガンマは特性曲線上における直線部の傾斜で示してある。

以下余白

以上のように作製した写真材料をフレッシュ試料として室温下で3日間放置したもの、温度55℃下に3日間および温度50℃相対湿度80%下に3日間、それぞれ放置した強制劣化経時試料を作製した。

この後、通常のセンシトメトリー用ウェッジを用いて露光を行い、次いで下記処理液〔A〕にて35℃で30秒の現像を行い定着したのち、水洗乾燥して感度を測定した。

処理液〔A〕(黑白写真感光材料用現像液)

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1.5	g
ハイドロキノン	30	g
5-ニトロインダゾール	0.25	g
臭化カリウム	5	g
無水亜硫酸ナトリウム	55	g
水酸化カリウム	30	g
硼酸	10	g
グルタルアルデヒド(25%)	5	g

水を加えて全量を1ℓとする。

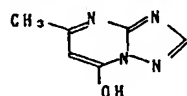
得られた結果を第1表に示す。

第 1 表

試料 No.	カブリ防止剤		自然放置 - 3 日			55℃ - 3 日			50℃ RH 80% - 3 日		
	種類	添加量*	カブリ	感 度	ガンマ	カブリ	感 度	ガンマ	カブリ	感 度	ガンマ
1 (比較)	—	—	0.18	100	2.8	0.31	91	2.5	0.28	91	2.5
2 (比較)	比較 (A)	500	0.17	98	2.9	0.27	88	2.4	0.26	86	2.4
3 (比較)	比較 (A)	1000	0.16	93	2.6	0.25	84	2.3	0.25	82	2.3
4 (比較)	比較 (B)	10	0.16	95	2.7	0.25	88	2.4	0.24	83	2.3
5 (比較)	比較 (B)	20	0.15	90	2.6	0.24	85	2.3	0.22	80	2.2
6 (本発明)	例示 - 1	5×10^4	0.16	100	2.8	0.19	101	2.8	0.17	99	2.7
7 (本発明)	例示 - 1	1×10^5	0.15	98	2.7	0.17	100	2.7	0.16	97	2.7
8 (本発明)	例示 - 2	1000	0.16	95	2.7	0.19	98	2.7	0.17	98	2.6
9 (本発明)	例示 - 2	2000	0.15	94	2.6	0.17	96	2.6	0.15	95	2.6
10 (本発明)	例示 - 3	1000	0.15	99	2.8	0.18	97	2.7	0.16	99	2.7
11 (本発明)	例示 - 3	2000	0.14	99	2.7	0.17	95	2.6	0.15	96	2.6
12 (本発明)	例示 - 4	1000	0.15	100	2.8	0.18	98	2.6	0.16	100	2.8
13 (本発明)	例示 - 4	2000	0.14	97	2.6	0.16	97	2.5	0.14	98	2.7

* 添加量は mg/モル AgX で表す。 ** 合成例 - 1 の化合物

比較化合物 (A)



比較化合物 (B)



上記第 1 表からも明らかな如く、本発明に係る試料は、いずれも苛酷な保存条件下にも拘らず、カブリの発生が抑えられ、フィルム保存下での安定性が改良されていることが判る。

実施例 - 2

実施例 - 1 の方法に準じて高感度ネガ用沃臭化銀乳剤を金および硫黄増感剤で最高感度まで化学熟成した。

次いで、緑感性増感色素として、アンヒドロ - 5,5'-ジフェニル - 9 - エチル - 3,3'-ジ - γ - スルホプロピルオキサカルボシアニンヒドロキシド・ナトリウム塩の適量を加え、緑感性ハロゲン化銀乳剤を作製した。

次いで、ハロゲン化銀 1 モル当り、マゼンタカブラーとして、1 - (2,4,6 - トリクロロフェニル) - 3 - [3 - (2,4 - ジ - ｾ - アミルフェノキシアセトアミド) ベンツアミド] - 5 - ビラゾロンを 80g、カラーマゼンタカブラーとして、1 - (2,4,6 - トリクロロフェニル) - 4 - (1 - ナフチルアゾ) - 3 - (2 - クロロ - 5 - オクタ

デセニルサクシンイミドアニリノ) - 5 - ビラゾロンを 2.5g それぞれ秤量してからトリクレジルホスフェート 120g、酢酸エチル 240mg を混合して加温溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5g と 7.5 % ゼラチン水溶液 550ml の溶液中に乳化分散したカブラー溶液を前記の乳剤に添加した。

乳剤を分割して 1 部をそのままブランク試料とし、他に下記第 2 表に示すように比較化合物及び本発明に係る化合物を、それぞれ添加し、十分に吸着せしめたのちに、ゼラチン硬膜剤として 2 - ヒドロキシ - 4,6 - ジクロロトリアジンナトリウムの適量を一律に添加して塗布乳剤とした。

この塗布乳剤を銀が 3.0g/m² になるように下引済みのトリアセテートフィルム上に均一塗布乾燥して試料とした (No. 14 ~ 24)。

得られたフィルム試料は実施例 - 1 と同様の強制劣化試験を施してから、通常の方法でウェッジ露光し、下記のカラート処理工程に従いカラー現像した。

得られたピースから求めたカラーセンシトメトリ結果を次の第2表に示す。

なお、表中のカブリはベース濃度を差し引いた値で、感度はブランク試料の自然放置2日のもの(試料No.14)を100として表した場合の相対感度である。また、ガンマは特性曲線上における直線部の傾斜で示した。

処理工程〔処理温度38℃〕	処理時間
発色現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の如くである。

〔発色現像液〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩 4.75 g

無水亜硫酸ナトリウム 8.8 g
 メタ亜硫酸ナトリウム 2.3 g
 水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH 6.0に調整する。

〔安定化液〕

ホルマリン(37%水溶液) 1.5 ml
 コニダックス(コニカ株式会社製) 7.5 ml
 水を加えて1ℓとする。

無水亜硫酸ナトリウム 4.25 g
 ヒドロキシルアミン1/2 硫酸塩 2.0 g
 無水炭酸カリウム 37.5 g
 臭化ナトリウム 1.3 g
 ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩(1水塩) 2.5 g
 水酸化カリウム 1.0 g
 水を加えて1ℓとし、水酸化ナトリウムを用いてpH10.6に調整する。

〔漂白液〕

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩 100.0 g
 エチレンジアミン四酢酸2アンモニウム塩 10.0 g
 臭化アンモニウム 150.0 g
 水酢酸 10.0 g
 水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH8.0に調整する。

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム 175.0 g

(以下余白)

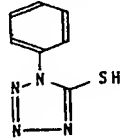
第 2 表

試料 No.	カブリ防止剤		自然放置 - 2 日			55℃ - 2 日			50℃ RH 80% - 2 日		
	種類	添加量*	カブリ	感 度	ガンマ	カブリ	感 度	ガンマ	カブリ	感 度	ガンマ
14 (比較)	—	—	0.21	100	1.20	0.32	93	1.10	0.25	94	1.19
15 (比較)	比較 - A	10	0.19	96	1.19	0.29	91	1.11	0.23	92	1.18
16 (比較)	比較 - A	20	0.18	94	1.17	0.27	90	1.10	0.21	86	1.16
17 (比較)	比較 - C	10	0.19	94	1.19	0.26	86	1.11	0.22	90	1.16
18 (比較)	比較 - C	20	0.17	92	1.18	0.24	79	1.09	0.20	83	1.13
19 (本発明)	例示 - 1	5×10^4	0.19	99	1.19	0.21	98	1.18	0.22	97	1.18
20 (本発明)	例示 - 1	1×10^5	0.18	96	1.17	0.20	96	1.18	0.20	95	1.16
21 (本発明)	例示 - 2	1000	0.18	98	1.16	0.20	98	1.16	0.19	99	1.15
22 (本発明)	例示 - 2	2000	0.17	94	1.16	0.18	95	1.15	0.17	97	1.14
23 (本発明)	例示 - 3	1000	0.18	97	1.18	0.21	97	1.17	0.19	98	1.17
24 (本発明)	例示 - 3	2000	0.17	95	1.17	0.17	94	1.16	0.18	96	1.15

* 添加量は $\mu\text{g}/\text{mol AgX}$ で表す。

比較 - A は実施例 - 1 に同じ

比較 - C



第 2 表の結果から、本発明の化合物が、従来知られている化合物と比べて、高温または高温下での強制劣化試験に対し感度低下のないカブリ抑制性が得られることが判る。

実施例 - 3

セルローストリアセテートフィルム支持体上に、下記に示す組成の各層を順に設けて多層カラー感光材料試料を作製した。ただし、第 3 層、第 4 層、第 6 層、第 7 層、第 9 層および第 10 層のハロゲン化銀乳剤層には、下記に示すような沃化銀含量の沃臭化銀乳剤を使用した。

構 成 層	AgI モル %
3 (低感度赤感性層)	5.0
4 (高感度赤感性層)	4.0
6 (低感度緑感性層)	4.0
7 (高感度緑感性層)	5.0
9 (低感度青感性層)	6.0
10 (高感度青感性層)	6.0

第 1 層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

第 2 層：中間層

ゼラチン層

第 3 層：赤感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 銀塗布量 $\dots 1.79\text{g}/\text{m}^2$ 増感色素 I \dots 銀 1 モルに対して 6×10^{-5} モル増感色素 II \dots 銀 1 モルに対して 3×10^{-5} モルカブラー A \dots 銀 1 モルに対して 0.06 モルカブラー C \dots 銀 1 モルに対して 0.003 モルカブラー D \dots 銀 1 モルに対して 0.003 モルトリクレジルホスフェート塗布量 $0.3\text{cc}/\text{m}^2$

第 4 層：赤感性高感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 銀塗布量 $\dots 1.4\text{g}/\text{m}^2$ 増感色素 I \dots 銀 1 モルに対して 3×10^{-5} モル増感色素 II \dots 銀 1 モルに対して 1.2×10^{-5} モルカブラー F \dots 銀 1 モルに対して 0.0125 モルカブラー C \dots 銀 1 モルに対して 0.0016 モルトリクレジルホスフェート塗布量 $0.2\text{cc}/\text{m}^2$

第5層：中間層

第2層と同じ

第6層：緑感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 銀塗布量… 1.0g/m²増感色素III…銀1モルに対して 3×10^{-5} モル増感色素IV…銀1モルに対して 1×10^{-5} モル

カブラーB…銀1モルに対して 0.08モル

カブラーM…銀1モルに対して 0.008モル

カブラーD…銀1モルに対して 0.0015モル

トリクレジルホスフェート塗布量 1.4cc/m²

第7層：緑感性高感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 銀塗布量… 1.6g/m²増感色素III…銀1モルに対して 2.5×10^{-5} モル増感色素IV…銀1モルに対して 0.8×10^{-5} モル

カブラーB…銀1モルに対して 0.02モル

カブラーM…銀1モルに対して 0.003モル

トリクレジルホスフェート塗布量 0.8cc/m²

第8層：イエローフィルター層

ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀を含むゼラチン層。

(No.25) とした。

試料を作製するのに用いた化合物

増感色素I：アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-3,3'-ジ-（γ-スルホプロピル）-9-エチル-チアカルボシアニンヒドロキシド・ピリジウム塩

増感色素II：アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ-（γ-スルホプロピル）-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキシド・トリエチルアミン塩

増感色素III：アンヒドロ-9-エチル-5,5'-ジクロロ-3,3'-ジ-（γ-スルホプロピル）オキサカルボシアニンヒドロキシド・ナトリウム塩

増感色素IV：アンヒドロ-5,8,5',6'-テトラクロロ-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ（β-[β-（γ-スルホプロポキシ）エトキシ]エチルイミダゾロカルボシアニンヒドロキシド・ナトリウム塩

第9層：青感性低感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 銀塗布量… 0.5g/m²

カブラーY…銀1モルに対して 0.125モル

トリクレジルホスフェート塗布量 0.3cc/m²

第10層：青感性高感度乳剤層

沃臭化銀乳剤 銀塗布量… 0.6g/m²

カブラーY…銀1モルに対して 0.04モル

トリクレジルホスフェート塗布量 0.1cc/m²

第11層：保護層

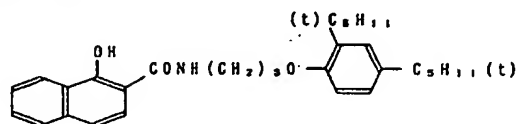
ポリメチルメタクリレート粒子（直径1.5μm）を含むゼラチン層を塗布。

各層のカブラーはトリクレジルホスフェートと酢酸エチルの溶液にカブラーを添加し、乳化剤としてp-オデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えて加熱溶解後、加熱した10%ゼラチン溶液と混合し、コロイドミルで乳化したものを使用した。

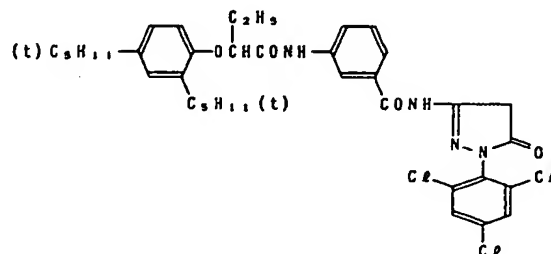
各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤や界面活性剤を添加した。

以上の如くして作製した試料をブランク試料

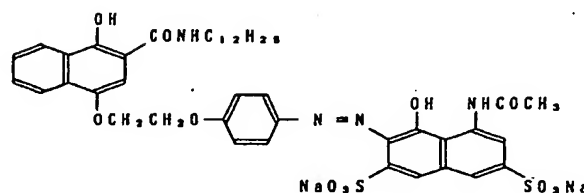
カブラーA



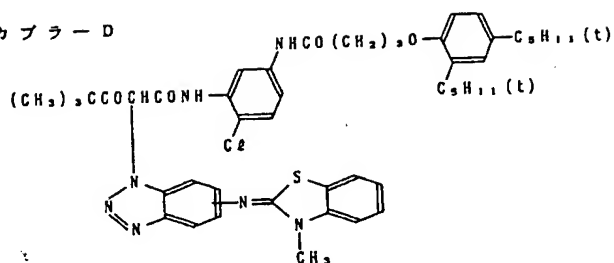
カブラーB



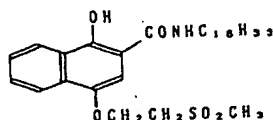
カブラーC



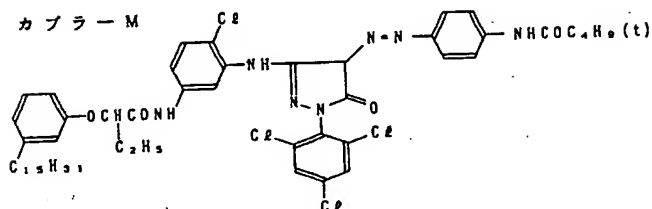
カプラー D



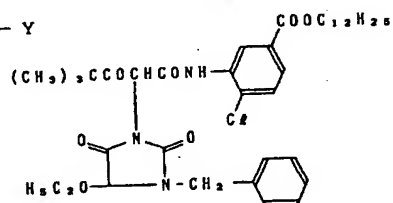
カプラー F



カプラー M



カプラー Y



示し、感度値はブランク試料 (No. 25) の赤感層、緑感層および青感層の、それぞれの自然放置 2 日における感度を 100 として表した場合の相対感度で示している。

以下余白

前記の本発明に用いられるブランク試料の乳剤層は、いずれも前記の増感色素を添加して後に熟成停止剤として公知の 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀 1 モル当り 1 g 添加し、これをブランク乳剤としたものである。

次いで、本発明および比較用のカブリ防止剤を、それぞれ第 3 表の如く添加してから、十分に吸着せしめた後、前記の如くカプラー、トリクレシルホスフェート等を添加して後に硬膜剤として 2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロトリアジンナトリウムの適量を加え調整して 7 種の試料を重層塗布した。(No. 26 ~ 32)

得られた多層のカラー感光材料を実施例-2と同様の強制劣化試験を施してから、通常のウェッジ露光をしてのち実施例-2と同様のカラー処理を行った。

得られたカラーセンシトメトリー結果を下記第 3 表に示す。

なお表中のカブリはベース濃度を差引いた値を

第 3 表

試料 No.	カブリ防止剤		赤 感 性 層						緑 感 性 層						青 感 性 層					
	種 類	添加量 (mg/100gX)	自然放置 2 日		55℃- 2 日		50℃RH80%- 2 日		自然放置 2 日		55℃- 2 日		50℃RH80%- 2 日		自然放置 2 日		55℃- 2 日		50℃RH80%- 2 日	
			かり	感度	かり	感度	かり	感度	かり	感度	かり	感度	かり	感度	かり	感度	かり	感度	かり	感度
25 (比較)	-	-	0.13	100	0.25	91	0.23	94	0.17	100	0.28	94	0.24	97	0.18	100	0.27	93	0.24	94
26 (比較)	比較 A	10	0.12	92	0.21	90	0.21	91	0.18	92	0.24	94	0.22	93	0.18	100	0.23	97	0.20	94
27 (比較)	比較 B	10	0.12	91	0.23	88	0.21	90	0.15	93	0.23	95	0.21	91	0.15	98	0.24	96	0.21	95
28 (比較)	比較 C	10	0.12	93	0.22	87	0.19	87	0.18	91	0.22	90	0.19	93	0.15	96	0.23	94	0.22	94
29 (本発明)	例示 1	8×10^{-4}	0.12	97	0.18	96	0.14	95	0.14	94	0.17	92	0.16	92	0.14	100	0.18	98	0.17	98
30 (本発明)	例示 6	1500	0.12	98	0.15	94	0.13	94	0.15	95	0.18	94	0.17	96	0.14	98	0.16	98	0.17	100
31 (本発明)	例示 19	1500	0.12	100	0.18	95	0.14	96	0.15	96	0.18	95	0.16	99	0.15	99	0.17	102	0.16	102
32 (本発明)	例示 20	2000	0.12	99	0.14	98	0.14	97	0.14	97	0.17	98	0.17	97	0.13	98	0.14	96	0.15	97

[比較化合物の比較 A, B 及び C は実施例 1, 2 に同じ]

第 3 表の結果から、本発明に係る試料は、多層カラー感光材料においても苛酷な保存ならびに 30℃以上の高温現像条件下にも拘らず各感光層のバランスも良く、感度低下のないカブリ抑制性が得られることが明らかである。

実施例 4

前記試料 No. 2 6 ~ No. 3 2 各々について適切な露光を行い、以下の工程によりランニング処理を行った。

処理工程	処理時間	処理温度	補充量
発色現像	3 分 1 5 秒	3 8℃	775ml
漂白	4 5 秒	3 8℃	155ml
定着	1 分 4 5 秒	3 8℃	790ml
安定化	秒	3 8℃	775ml
乾燥	1 分	40~70℃	-

(補充量は感光材料 1 m² 当りの値であり、発色現像液の従前の補充量 (1.6 l / m² 感光材料) に

比べて、低補充化されている。)

[発色現像液の組成]

炭酸カリウム	3 0 g
炭酸水素ナトリウム	2.5 g
亜硫酸カリウム	5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
沃化カリウム	2 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g
塩化ナトリウム	0.6 g

4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル
- N - (β - ヒドロキシルエチル)

アニリン硫酸塩 4.8 g

水酸化カリウム 1.2 g

水を加えて 1 l とし、水酸化カリウムまたは 20% 硫酸を用いて pH 10.08 に調整する。

[漂白液の組成]

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄	
アンモニウム	1 5 0 g
エチレンジアミンテトラ酢酸 2	
ナトリウム	1 0 g

臭化アンモニウム	150g
氷酢酸	10ml
前記発色現像液	200ml

水を加えて1ℓとし、アンモニア水または氷酢酸を用いてpH5.8に調整する。

〔定着液の組成〕

チオ硫酸アンモニウム	150g
無水重亜硫酸ナトリウム	12g
メタ重亜硫酸ナトリウム	2.5g
エチレンジアミンテトラ酢酸2	
ナトリウム	0.5g
炭酸ナトリウム	10g
前記漂白液	100ml

水を加えて1ℓとし、酢酸とアンモニア水を用いてpH7.0に調整する。

〔安定化液の組成〕

ホルムアルデヒド(37%溶液)	2ml
5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.05g
エマルゲン810	1ml

ナトリウム	2g
臭化アンモニウム	178g
氷酢酸	21ml

水を加えて1ℓとし、アンモニア水または氷酢酸を用いてpH5.6に調整する。

〔定着補充液の組成〕

チオ硫酸アンモニウム	200g
無水重亜硫酸ナトリウム	15g
メタ重亜硫酸ナトリウム	3g
エチレンジアミンテトラ酢酸2	
ナトリウム	0.8g
炭酸ナトリウム	14g

水を加えて1ℓとする。pHは8.5に調整した。安定化補充液は、前記の安定化液を用いた。

ランニング処理は、発色現像タンク槽の容量の2倍の量の発色現像補充液が補充されるまで行われた。ランニング処理終了後の各発色現像液(B~H)を使用し、それらの不活性化の程度をみるため、前記試料No. 14(発色現像液A)を実施例-2に記載の処理工程により処理して各発色現

ホルムアルデヒド重亜硫酸付加物

ナトリウム	2g
水を加えて1ℓとし、アンモニア水及び50%硫酸を用いてpH7.0に調整する。	

〔発色現像液の補充液の組成〕

炭酸カリウム	40g
炭酸水素ナトリウム	3g
亜硫酸カリウム	7g
臭化ナトリウム	0.5g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.1g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)	
アニリン硫酸塩	6.0g
水酸化カリウム	2g
水を加えて1ℓとし、水酸化カリウムまたは20%硫酸を用いてpH10.12に調整する。	

〔漂白補充液の組成〕

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄	
アンモニウム	200g
エチレンジアミンテトラ酢酸2	

像液のランニング処理後の性能を比較した。

なお感度はランニング前の発色現像液Aの値を100とする相対値で示した。

結果を表-4に示す。

以下余白

表 4-1

発色現象液	ランニング処理に用いた試料No.	カブリ	感度	ガンマ
比較	A	0.20	100	1.20
	B		68	0.89
	C		74	1.02
	D		71	0.93
本発明	E	0.19	98	1.18
	F	0.18	96	1.20
	G	0.19	97	1.19
	H	0.20	95	1.17

表-4からも明らかなように、本発明外のカブリ抑制剤を使用した試料No. 26～No. 28はランニング処理により発色現像液を大巾に不活性化してしまうが、本発明のカブリ抑制剤を用いた試料No. 29～No. 32は、ランニング処理による発色現像液の活性の低下が殆ど無いことがわかる。

特許出願人 コニカ株式会社
代理人弁理士 中島幹雄
外 1 名

THIS PAGE BLANK (C8-11)

Partial Translation of IDS Document

Jpn. Pat. KOKAI Publication No. 3-37643

Filing No.: 1-171878

Filing Date: July 5, 1989

Applicant: KONICA KABUSHIKI KAISHA

KOKAI Date: February 19, 1991

Request for Examination: Not filed

Int.Cl.: Japanese Patent Classification

Page 1, left column, lines 3 to 6

2. What is claimed is:

A silver halide photographic antifoggant characterized in that the antifoggant is a gelatin having an antifoggant residue as a partial structure.

Page 2, upper right column, line 1 to page 7, lower right column, line 5

[Object of the Invention]

The present invention has been proposed in consideration of the above-described circumstances, and the first object thereof is to provide a silver halide photographic antifoggant that can maintain its stable photographic properties and can prevent the occurrence of fogging even if the light-sensitive material is preserved for a certain period of time at a high temperature or at both a high temperature and a high humidity.

The second object thereof is to provide a silver halide photographic antifoggant that does not cause lowering of the sensitivity or deterioration of the contrast.

The third object thereof is to provide a silver halide photographic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

antifoggant that can significantly reduce the occurrence of fogging when developed by a high-temperature and high-speed process, especially, developed at a temperature of 30°C or higher.

The fourth object thereof is to provide a silver halide photographic antifoggant that does not lower its activity of the developing solution even if the replenishing amount of the developing solution is reduced.

[Structure of the Invention]

The above-described objects of the present invention can be achieved with an antifoggant that is prepared in the form of gelatin having an antifoggant residue as a partial structure. (The antifoggant will be referred to as the compound of the present invention in some cases hereinafter.)

The present invention will now be described in further details.

The compound according to the present invention, represented by general formula [I] is prepared by the method of binding a gelatin and an antifoggant together, which may be of an arbitrary type as long as it does not significantly deteriorate the properties of the antifoggant.

Specific examples of the binding method are discussed in detail in a text called "Chemical Modification of Collagen and Gelatin" by Harukazu TOYODA, Yasumasa NAGAMI: Hisou Kagaku 30 (1), 3 (1984). Typical examples of these methods will now be listed.

1) A method in which α -amino group of an amino-terminal amino acid at a polypeptide chain of gelatin or ϵ -amino group of a side chain of a lysine or hydroxylysine residue is reacted with a carboxyl group, an

THIS PAGE BLANK (USPTO)

alkoxycarbonyl group, an aryloxycarbonyl group, chloroformyl group, a chlorosulfonyl group, an isocyanate group, an isothiocyanate group, or a chlorocarbonyloxy group, which is bonded to the antifoggant, so as to form an amino bond, a sulfonamide bond, a ureide bond, a thioureide bond or a urethane bond.

2) A method in which a carboxyl group bonded to a main chain or a side chain of a gelatin, that is, an α -carboxyl group of a carboxyl-terminal amino acid of a polypeptide chain of a gelatin, β -carboxyl group of a side chain of aspartic acid residue, or γ -carboxyl group of a side chain of glutamic acid residue is affected with water-soluble carbodiimide so as to activate the carboxyl group, and then the activated carboxyl group is reacted with an amino group or hydroxyl group bonded to an antifoggant, thereby forming an amide bond or an ester bond.

3) A method in which an amino group and a carboxyl group or a hydroxyl group, bonded to a main chain or a side chain of a gelatin, are joined together via a compound having a two reactive groups, represented by X_1-L-X_2 .

In this formula, X_1 and X_2 each represent a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, an aryloxycarbonyl group, chloroformyl group, a chlorosulfonyl group, an isocyanate group, an isothiocyanate group, a chlorocarbonyloxy group, an arylcarbonyloxy group, a hydroxy group, an amino group, fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom, an alkylsulfonyloxy group or an arylsulfonyloxy group, and L represents a divalent coupling group, for example, a substituted or unsubstituted

THIS PAGE BLANK (USPTO)

alkylene group, a substituted or unsubstituted arylene group, or a substituted or unsubstituted heterocyclic group.

Examples of the method of activating a carboxyl group are: a method which uses a condensation agent of a water-soluble carbodiimide such as N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDD), 1-cyclohexyl-3-(2-morphorinyl-4-eyl) carbodiimide-metho-p-toluenesulfonic acid (CMC) or 1-benzyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (BDC), or an agent such as N-eyl-5-phenylisoxazolium-3'-sulfonate (a product of Woodward Reagent Co.); an active ester method which uses pentachlorophenylchloroacetate (TCA-OPCP), p-nitrophenyltrifluoroacetate (TFA-OPNP) and p-nitrophenylchloroforsote; an acid chloride method which uses thionyl chloride.

Preferable specific examples of the antifoggant residue (FI) in the compound of the present invention will now be presented while illustrating the structure of the antifoggant; however the present invention is not limited to these structures.

It should be noted that, of these antifoggants, those containing an amino group or hydroxyl group each become an antifoggant residue (FI) as a hydrogen atom (proton) is removed from the amino group or hydroxyl group of each antifoggant. On the other hand, those having a carboxyl group each become an antifoggant residue (FI) as -OH (hydroxyl group) is removed from the carboxyl group.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(Chemical formulae of compound examples 1 to 85 are omitted.)

Examples of synthesis of the compound of the present invention will now be presented. It should be noted here that other compounds can be synthesized in a similar manner.

Synthesis Example-1 (Example-1)

500 mg of 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazaindene-2-carbonic acid (Compound Example-4) was dissolved into 200 ml of water, and the pH value was adjusted to 4.5.

Next, 500 mg of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride was added to the solution and let the mixture react for 30 minutes while maintaining the pH value at 4.7. After that, 150 ml of a 5%-gelatin solution (0.1M-phosphoric acid buffer, pH of 8.0) was further added to the mixture and then the mixture was stirred for 2 hours at a temperature of 40°C. After the reaction, the resultant was subjected to dialysis and ultrafiltration to condense it, and then freeze-dried, thus obtaining 6.2 g of a target material. The introduction rate of 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazaindene-2-carbonic acid to the gelatin was 1.3% by weight.

Synthesis Example-2 (Example-2)

300 mg of 2-mercapto-5-amino-1,3,4-thiadiazol (Compound Example-61) was dissolved into 200 ml of water, and the pH value was adjusted to 4.5.

Next, 500 mg of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

hydrochloride was added to the solution and let the mixture react for 30 minutes while maintaining the pH value at 4.7. After that, 150 ml of a 5% gelatin solution (0.1M-phosphoric acid buffer, pH of 8.0) was further added to the mixture and then the mixture was stirred for 2 hours at a temperature of 40°C. After the reaction, the resultant was subjected to dialysis and ultrafiltration to condense it, and then freeze-dried, thus obtaining 5.7 g of a target material. The introduction rate of 2-mercapto-5-amino-1,3,4-thiadiazol to the gelatin was 1.3% by weight.

Synthesis Example-3 (Example-3)

400 mg of 4-(5-mercapto-1-tetrazolyl)benzoic acid (Compound Example 38) was dissolved into 200 ml of a 1%-aqueous solution of sodium hydroxide, and the pH value was adjusted to 4.5.

Next, 500 mg of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride was added to the solution and let the mixture react for 30 minutes while maintaining the pH value at 4.7. After that, 150 ml of a 5% gelatin solution (0.1M-phosphoric acid buffer, pH of 8.0) was further added to the mixture and then the mixture was stirred for 2 hours at a temperature of 40°C. After the reaction, the resultant was subjected to dialysis and ultrafiltration to condense it, and then freeze-dried, thus obtaining 4.7 g of a target material. The introduction rate of 4-(5-mercapto-1-tetrazolyl)benzoic acid to the gelatin was 1.4% by weight.

Synthesis Example-4 (Example-4)

430 mg of γ -[1-(2-mercapto)imidazolyl] propionic acid (Compound Example 59) was dissolved into 200 ml of a 1%-aqueous solution of sodium

THIS PAGE BLANK (USPTO)

hydroxide, and the pH value was adjusted to 4.5.

Next, 500 mg of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride was added to the solution and let the mixture react for 30 minutes while maintaining the pH value at 4.7. After that, 150 ml of a 5%-gelatin solution (0.1M-phosphoric acid buffer, pH of 8.0) was further added to the mixture and then the mixture was stirred for 2 hours at a temperature of 40°C. After the reaction, the resultant was subjected to dialysis and ultrafiltration to condense it, and then freeze-dried, thus obtaining 4.7 g of a target material. The introduction rate of γ -[1-(2-mercapto)imidazolyl] propionic acid to the gelatin was 1.2% by weight.

The compounds of the present invention can be used each as an antifoggant, and it can be contained in at least one layer of a hydrophilic layer of the light-sensitive material (for example, a silver halide emulsion layer and a non-light-sensitive hydrophilic colloidal layer (an intermediate layer, filter layer, anti-halation layer, protective layer, underlying layer, etc.)). Preferably, it should be contained at least one of the silver halide emulsion layer and the hydrophilic colloidal layer adjacent thereto, and here the silver halide emulsion layer is particularly preferable.

The amount of addition of the compound of the present invention is not uniform depending on the type of light-sensitive material or compound; however, in the case of the silver halide emulsion layer, the amount of the compound to be added should preferably be in a range of 0.1 mg to 1.00 mg pre mole of silver halide, and more preferably, in a range of 10 mg to 10g.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

On the other hand, the amount of the compound to be added to the non-light-sensitive hydrophilic colloidal layer should preferably be in a range of 0.1 mg to 50 mg per 1 m² of coating, and more preferably, in a range of 10 mg to 5 mg.

These compounds are dissolved into water or a hydrophilic organic solvent (such as methanol or dimethylformaldehyde) and then added to a desired structural layer. The timing for adding the compound of the present invention is during the chemical ripening, after the completion of the chemical ripening and/or immediately after the application of the emulsion. A preferable timing is after the completion of the chemical ripening of the silver halide emulsion.

Page 9, upper left column, line 1 to page 17, upper left column, line 7

[Examples]

The present invention will now be described in more detail with reference to actual cases. It should be noted that these cases are merely examples and therefore the present invention is not limited to these examples.

Example-1

A high-sensitivity negative silver bromiodide emulsion containing silver iodide at 3.0% by molar was subjected to chemical ripening by gold and sulfur sensitizing methods until the maximum sensitivity is obtained, and then 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazaindene was added to the sensitized emulsion at a ratio of 1.0 g per every 1 mole of silver halide, in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

order to stop the ripening.

Thus obtained emulsion was divided into thirteen portions. One of them was used directly as a blank sample. To the other samples, the compounds of the present invention and comparative compounds were added as listed in FIG. 1 provided below, and were sufficiently adsorbed thereto. After that, an appropriate amount of saponin serving as a coating aid and an appropriate amount of formalin serving as a film hardener were added to the samples, thus obtaining coating emulsions.

These coating emulsions were respectively applied onto underlaid polyester bases uniformly at an amount of silver of 3 g/m², and then the resultants were dried, thus obtaining 13 types of samples (No. 1 to No. 13).

Photographic materials prepared as above were used as fresh samples, and from them, forcibly deteriorated time lapse samples of those left for 3 days at room temperature, those left at a temperature of 55°C, and those left at a temperature of 50°C and a relative humidity of 80% or less, were prepared.

After that, the samples were exposed with an ordinary symmetry wedge, and then developed with the following processing solution [A] at a temperature of 35°C for 30 seconds for fixing. Subsequently, they were washed with water and dried, and then measured in terms of sensitivity.

Processing solution [A] (black and white photographic light-sensitive material developing solution)

1-phenyl-3-pirazolidone	1.5	g
hydroquinone	30	g

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5-nitroindazol	0.25	g
potassium bromide	5	g
anhydrous sodium sulfite	55	g
potassium hydroxide	30	g
boric acid	10	g
glutaraldehyde (25%)	5	g
water to make an entire amount 1 L		

The obtained results were as summarized in TABLE 1 provided below.

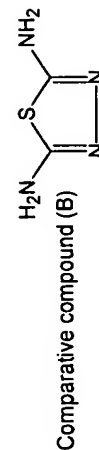
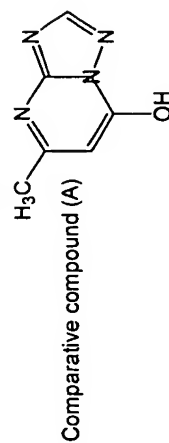
It should be noted that the fogging value was that obtained after subtracting the base density, and the sensitivity was expressed in a relative sensitivity with reference to that of the blank sample (No. 1) of the emulsion of the present invention that was left naturally for 3 days, assumed 100. Further, γ was expressed by the slope of a straight line portion on the characteristic curve.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 1

Sample No.	Antifogattant		Left naturally-3days				55°C-3days				50°C RH80%-3days			
	Kind	Addition amount*	Fog	Sensi-tivity	Gamma	Fog	Sensi-tivity	Gamma	Fog	Sensi-tivity	Fog	Sensi-tivity	Gamma	
1 (Comp.)	-	-	0.18	100	2.8	0.31	91	2.5	0.28	91	0.28	91	2.5	
2 (Comp.)	Comp. (A)	500	0.17	98	2.9	0.27	88	2.4	0.26	86	0.26	86	2.4	
3 (Comp.)	Comp. (A)	1000	0.16	93	2.6	0.25	84	2.3	0.25	82	0.25	82	2.3	
4 (Comp.)	Comp. (B)	10	0.16	95	2.7	0.25	88	2.4	0.24	83	0.24	83	2.3	
5 (Comp.)	Comp. (B)	20	0.15	90	2.6	0.24	85	2.3	0.22	80	0.22	80	2.2	
6 (Inv.)	Example-1**	5×10 ⁴	0.16	100	2.8	0.19	101	2.8	0.17	99	0.17	99	2.7	
7 (Inv.)	Example-1	1×10 ⁵	0.15	98	2.7	0.17	100	2.7	0.16	97	0.16	97	2.7	
8 (Inv.)	Example-2	1000	0.16	95	2.7	0.19	98	2.7	0.17	98	0.17	98	2.6	
9 (Inv.)	Example-2	2000	0.15	94	2.6	0.17	96	2.6	0.15	95	0.15	95	2.6	
10 (Inv.)	Example-3	1000	0.15	99	2.8	0.18	97	2.7	0.16	99	0.16	99	2.7	
11 (Inv.)	Example-3	2000	0.14	99	2.7	0.17	95	2.6	0.15	96	0.15	96	2.6	
12 (Inv.)	Example-4	1000	0.15	100	2.8	0.18	98	2.6	0.16	100	0.16	100	2.8	
13 (Inv.)	Example-4	2000	0.14	97	2.6	0.16	97	2.5	0.14	98	0.14	98	2.7	

* Addition amounts are represented by mg/mole AgX. ** Compound of synthesis example.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

As is clear from TABLE 1 above, all of the samples according to the present invention exhibited reduction of the occurrence of fogging despite those severe storage conditions, and thus the results indicate that the stability while storing films has been improved.

Example-2

A high-sensitivity negative silver bromiodide emulsion was subjected to chemical ripening by gold and sulfur sensitizing methods until the maximum sensitivity is obtained by the same method as in Example 1.

Then, as a green-sensitive sensitizing dye, an appropriate amount of anhydro-5,5'-diphenyl-9-ethyl-3,3'-di- γ -sulfopropyloxacarbocyaninehydroxide sodium salt was added, and thus a green-sensitive silver halide emulsion was prepared.

Next, as a magenta coupler, 80 g of 1-(2,4,8-trichlorophenyl)-3-[3-(2,4-di-*t*-amylphenoxyacetoamide)benzamide]-5-pyrazolone was measured per every 1 mole of silver halide, and as a colored magenta coupler, 2.5 g of 1-(2,4,6-trichlorophenyl)-4-[1-naphthylazo]-3-(2-chloro-5-octadecenylsuccineimideanilino)-5-pyrazolone was also measured per every 1 mole of silver halide. Then, 120 g of tricresylphosphate and 240 mg of ethyl acetate were mixed with the above-measured couplers and the mixture was dissolved while heating. Next, a coupler solution emulsified and diffused in a solution made of 5 g of sodium triisopropyl-naphthalene sulfonate and 550 ml of a 7.5%-gelatin aqueous solution, was added to the above-prepared emulsion.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Thus obtained emulsion was divided into portions. One of them was used directly as a blank sample. To the other samples, the compounds of the present invention and comparative compounds were added as listed in FIG. 2 provided below, and were sufficiently adsorbed thereto. After that, an appropriate amount of 2-hydroxy-4,6-dichlorotriazin sodium serving as a gelatin hardener were added to the samples evenly, thus obtaining coating emulsions.

These coating emulsions were respectively applied onto underlaid triacetate films uniformly at an amount of silver of 3 g/m², and then the resultants were dried, thus obtaining samples (No. 14 to No. 24).

Thus obtained film samples were subjected to similar forcibly deterioration tests to those of Example 1, and then the samples were exposed with an ordinary wedge method. After that, they were developed in color by following the following color film processing steps.

The results of color sensitometry obtained from the obtained pieces were summarized in TABLE 2 below.

It should be noted that the fogging value was that obtained after subtracting the base density, and the sensitivity was expressed in a relative sensitivity with reference to that of the blank sample (No. 1) of the emulsion of the present invention that was left naturally for 2 days, assumed 100. Further, γ was expressed by the slope of a straight line portion on the characteristic curve.

Processing Steps [Process temperature 38°C]	Process time
Color development	3 min. 15 sec.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bleaching	6 min. 30 sec.
Water-washing	3 min. 15 sec.
Fixing	6 min. 30 sec.
Water-washing	3 min. 15 sec.
Stabilization	1 min. 30 sec.
Drying	

The compositions of the respective processing solutions used in each step were as follows:

[Color development solution]

4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)-aniline sulfate

4.75 g

Anhydrous sodium sulfite

4.25 g

Hydroxylamine 1/2 sulfate

2.0 g

Anhydrous potassium carbonate

37.5 g

Sodium bromide

1.3 g

Trisodium nitrolotriacetate

(monohydrate)

2.5 g

Potassium hydroxide

1.0 g

Water to make 1 liter

Then, pH was adjusted to 10.6 using sodium hydroxide.

[Bleaching solution]

Ammonium Fe ethylenediaminetetraacetate 100.0 g

Diammonium ethylenediaminetetraacetate 10.0 g

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ammonium bromide	150.0 g
------------------	---------

Glacial acetic acid	10.0 g
---------------------	--------

Water to make 1 litter

Then, pH was adjusted to 6.0 using ammonia water.

[Fixing solution]

Ammonium thiosulfate	175.0 g
----------------------	---------

Anhydrous sodium sulfite	8.6 g
--------------------------	-------

Sodium methasulfite	2.3 g
---------------------	-------

Water to make 1 litter

Then, pH was adjusted to 6.0 using acetic acid.

[Stabilization solution]

Formalin (37% aqueous solution)	1.5 ml
---------------------------------	--------

Konidax (a product of Konica)	7.5 ml
-------------------------------	--------

Water to make 1 litter

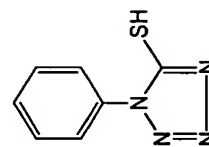
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 2

Sample No.	Antifogattant		Left naturally-3days			55°C-2days			50°C RH80%-2days		
	Kind	Addition amount	Fog	Sensi-tivity	Gamma	Fog	Sensi-tivity	Gamma	Fog	Sensi-tivity	Gamma
14 (Comp.)	-	-	0.21	100	1.20	0.32	93	1.10	0.25	94	1.19
15 (Comp.)	Comp.-A	10	0.19	96	1.19	0.29	91	1.11	0.23	92	1.18
16 (Comp.)	Comp.-A	20	0.18	94	1.17	0.27	90	1.10	0.21	86	1.16
17 (Comp.)	comp.-C	10	0.19	94	1.19	0.26	86	1.11	0.22	90	1.16
18 (Comp.)	comp.-C	20	0.17	92	1.18	0.24	79	1.09	0.20	83	1.13
19 (Inv.)	Example-1	5×10 ⁴	0.19	99	1.19	0.21	98	1.18	0.22	97	1.18
20 (Inv.)	Example-1	1×10 ⁵	0.18	96	1.17	0.20	96	1.18	0.20	95	1.16
21 (Inv.)	Example-2	1000	0.18	98	1.16	0.20	98	1.16	0.19	99	1.15
22 (Inv.)	Example-2	2000	0.17	94	1.16	0.18	95	1.15	0.17	97	1.14
23 (Inv.)	Example-3	1000	0.18	97	1.18	0.21	97	1.17	0.19	98	1.17
24 (Inv.)	Example-3	2000	0.17	95	1.17	0.17	94	1.16	0.18	96	1.15

Addition amounts are represented by mg/mole AgX.

Comparative-A is the same as in Example-1.



Comparative-C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

As can be understood from the results summarized in TABLE 2, the compounds of the present invention exhibited, as compared to the conventionally known compounds, high antifogging properties without decreasing the sensitivity in the forcibly deteriorating tests carried out at high temperature and high humidity.

Example-3

Layers of the compositions specified below were provided in the order on a cellulose triacetate film support, and thus a multi-layer color light-sensitive material sample was manufactured. It should be noted that the silver halide emulsion layers of the third, fourth, sixth, seventh, ninth and tenth layers used silver bromiodide emulsions having silver iodide contents specified in the table below.

Layer arrangement	AgI mol%
Low-speed red sensitive layer	5.0
High-speed red sensitive layer	4.0
Low-speed green sensitive layer	4.0
High-speed green sensitive layer	5.0
Low-speed blue sensitive layer	6.0
High-speed blue sensitive layer	6.0

Layer 1: Antihalation layer

Gelatin containing black colloidal silver

Layer 2: Interlayer

Gelatin layer

Layer 3: Low-speed red-sensitive emulsion layer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Silver bromoidoide emulsion

Amount of coated silver ... 1.79 g/m²

Sensitizing dye I ... 6×10^{-5} mole per 1 mole of silver

Sensitizing dye II ... 3×10^{-5} mole per 1 mole of silver

Coupler A ... 0.06 mole per 1 mole of silver

Coupler C ... 0.003 mole per 1 mole of silver

Coupler D ... 0.003 mole per 1 mole of silver

Amount of coated tricresylphosphate 0.3cc/m²

Layer 4: High-speed red-sensitive emulsion layer

Silver bromoidoide emulsion

Amount of coated silver ... 1.4 g/m²

Sensitizing dye I ... 3×10^{-5} mole per 1 mole of silver

Sensitizing dye II ... 1.2×10^{-5} mole per 1 mole of silver

Coupler F ... 0.0125 mole per 1 mole of silver

Coupler C ... 0.0016 mole per 1 mole of silver

Amount of coated tricresylphosphate 0.2cc/m²

Layer 5: Interlayer

Same as Layer 2

Layer 6: Low-speed green-sensitive emulsion layer

Silver bromoidoide emulsion

Amount of coated silver ... 1.0 g/m²

Sensitizing dye I ... 3×10^{-5} mole per 1 mole of silver

Sensitizing dye II ... 1×10^{-5} mole per 1 mole of silver

Coupler B ... 0.08 mole per 1 mole of silver

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Coupler M ... 0.008 mole per 1 mole of silver

Coupler D ... 0.0015 mole per 1 mole of silver

Amount of coated tricresylphosphate 1.4cc/m²

Layer 7: High-speed green-sensitive emulsion layer

Silver bromidoide emulsion

Amount of coated silver ... 1.6 g/m²

Sensitizing dye III ... 2.5×10^{-5} mole per 1 mole of silver

Sensitizing dye IV ... 0.8×10^{-5} mole per 1 mole of silver

Coupler B ... 0.02 mole per 1 mole of silver

Coupler M ... 0.003 mole per 1 mole of silver

Amount of coated tricresylphosphate 0.8cc/m²

Layer 8: Yellow filter layer

Gelatin layer containing yellow colloidal silver in its gelatin aqueous solution.

Layer 9: Low-speed blue-sensitive emulsion layer

Silver bromidoide emulsion

Amount of coated silver ... 0.5 g/m²

Coupler Y ... 0.125 mole per 1 mole of silver

Amount of coated tricresylphosphate 0.1cc/m²

Layer 10: High-speed blue-sensitive emulsion layer

Silver bromidoide emulsion

Amount of coated silver ... 0.6 g/m²

Coupler Y ... 0.04 mole per 1 mole of silver

Amount of coated tricresylphosphate 0.1cc/m²

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Layer 11: Protective layer

Coated with a gelatin layer containing polymethylmethacrylate grains (having a diameter of $1.5 \mu\text{m}$)

The couplers used in these layers were prepared by the following manner. That is, in each case, the coupler was first added to a solution of tricresylphosphate and ethyl acetate, and then sodium p-dodecylbenzene sulfonate serving as a emulsifying agent was added to the mixture. The mixture was then heated to dissolve these additives. After that, the mixture was further mixed with a heated 10% gelatin solution, and then emulsified with a colloid mill.

To these layers, a gelatin hardener and a surfactant were added in addition to the above-described compositions.

The sample prepared by the above-described manner was used as a blank sample (No. 25).

Compounds used to prepare the samples are:

Sensitizing dye I : Anhydro-5,5'-dichloro-3,3'-di-(γ -sulphopropyl)-9-ethyl-thiacarbocyaninehydroxide·pyridium salt.

Sensitizing dye II : Anhydro-9-ethyl-3,3'-di-(γ -sulphopropyl)-4,5,4',5'-dibenzothiacarbocyaninehydroxide·triethylamine salt

Sensitizing dye III : Anhydro-9-ethyl-5,5'-dichloro-3,3'-di-(γ -sulphopropyl) oxacarbocyaninehydroxide·sodium salt

Sensitizing dye IV : Anhydro-5,6,5',6'-tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-di-(β -[β -(γ -sulphopropoxy) ethoxy]-ethylimidazolocarbocyaninehydroxide·

THIS PAGE BLANK (USPTO)

sodium salt

(Chemical formulae of couplers A-D, F, M and Y are omitted.)

It should be noted that the emulsion layers of the blank samples used in the present invention were obtained in the following manner. That is, the above-specified sensitization dyes were added, and then 1 g of conventionally known 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazaindene serving as a ripening stopper was added per every 1 mole of silver halide, thus obtaining blank emulsions.

Next, the antifoggants of the present invention and comparative foggants were added as listed in FIG. 2 provided below, and were sufficiently adsorbed thereto. After that, the couplers, tricresylphosphate, etc. were added in the above described manner, and an appropriate amount of 2-hydroxy-4,6-dichlorotriazin sodium serving as a hardener were added to the samples for adjustment. Then, seven types of samples, that is, multi-layer coatings, were obtained (No. 26 to No. 32).

Thus obtained multi-layer color light-sensitive materials were subjected to similar forcibly deterioration tests to those of Example 2, and then the samples were exposed with an ordinary wedge method. After that, they were developed in color by following the color film processing steps of Example 2.

The results of color sensitometry obtained from the obtained pieces were summarized in TABLE 3 below.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

It should be noted that the fogging value was that obtained after subtracting the base density, and the sensitivity was expressed in a relative sensitivity with reference to that of each of the red-sensitive layer, green-sensitive layer and blue-sensitive layer of the blank sample (No. 25) that was left naturally for 2 days, assumed 100.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 3

Sample No.	Antifoggant		Red sensitive layer					
	Kind	Addition amount (mg/mol AgX)	Left naturally-2days		55°C-2days		50°C RH80% 2days	
			Fog	Sensitivity	Fog	Sensitivity	Fog	Sensitivity
25 (Comp.)	-	-	0.13	100	0.25	91	0.23	94
26 (Comp.)	Comp.A	10	0.12	92	0.21	90	0.21	91
27 (Comp.)	Comp.B	10	0.12	91	0.23	88	0.21	90
28 (Comp.)	Comp.C	10	0.12	93	0.22	87	0.19	87
29 (Inv.)	Example 1	6×10 ⁴	0.12	97	0.16	96	0.14	95
30 (Inv.)	Example 6	1500	0.12	98	0.15	94	0.13	94
31 (Inv.)	Example 19	1500	0.12	100	0.16	95	0.14	96
32 (Inv.)	Example 20	2000	0.12	99	0.14	98	0.14	97

(Comparatives A, B and C of comparative compound are the same as in examples 1 and 2.)
(continued)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 3

Sample No.	Green sensitive layer				Blue sensitive layer							
	Left naturally -3days		55°C-2days		50°C RH50% 2days		Left naturally -3days		55°C-2days		50°C RH50% 2days	
	Fog	Sensi-tivity	Fog	Sensi-tivity	Fog	Sensi-tivity	Fog	Sensi-tivity	Fog	Sensi-tivity	Fog	Sensi-tivity
25 (Comp.)	0.17	100	0.26	94	0.24	97	0.16	100	0.27	93	0.24	94
26 (Comp.)	0.16	92	0.24	94	0.22	93	0.16	100	0.23	97	0.20	94
27 (Comp.)	0.15	93	0.23	95	0.21	91	0.15	98	0.24	96	0.32	95
28 (Comp.)	0.16	91	0.22	90	0.19	93	0.15	96	0.23	94	0.22	94
29 (Inv.)	0.14	94	0.17	92	0.16	92	0.14	100	0.16	98	0.17	98
30 (Inv.)	0.15	95	0.18	94	0.17	96	0.14	98	0.16	98	0.17	100
31 (Inv.)	0.15	96	0.16	95	0.16	99	0.15	99	0.17	102	0.16	102
32 (Inv.)	0.14	97	0.17	96	0.17	97	0.13	98	0.14	96	0.15	97

(Comparatives A, B and C of comparative compound are the same as in examples 1 and 2.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

From the results shown in FIG. 3, the samples of the present invention each exhibited a good balance between the light-sensitive layers and high antifogging properties without decreasing the sensitivity even in the multi-layer color light-sensitive material, despite its severe storage condition and high temperature condition of 30°C or higher.

Example 4

Each of the samples No. 26 to No. 32 obtained above was subjected to appropriate exposure, and then to a running process in the following steps.

Processing step	Processing time	Processing temp.	Replenishment amount
Color development	3 min. 15 sec.	38°C	775ml
Bleaching	45 sec.	38°C	155ml
Fixing	1 min. 45 sec.	38°C	790ml
Stabilization	sec.	38°C	775ml
Dry	1 min.	40~70°C	-

(The replenishment amount was a value per 1m² of light-sensitive material, and it was reduced to the replenishment amount of the color development solution up to then (that is, 1.6 L/m² of light-sensitive material).)

[Composition of Color development solution]

Potassium carbonate	30 g
Sodium acid carbonate	2.5 g

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Potassium sulfite	5 g
Sodium bromide	1.3 g
Potassium iodide	2 mg
Hydroxylamine sulfate	2.5 g
Sodium chloride	0.6 g
4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)-aniline sulfate	4.8 g
Potassium hydroxide	1.2 g
Water to make 1 liter	

Then, pH was adjusted to 10.06 using potassium hydroxide or 20% sulfuric acid.

[Composition of Bleaching solution]

Ammonium Fe ethylenediaminetetraacetate	150 g
Disodium ethylenediaminetetraacetate	10 g
Ammonium bromide	150 g
Glacial acetic acid	10 ml
The above prepared color developing solution	200 ml
Water to make 1 liter	

Then, pH was adjusted to 5.8 using ammonia water or glacial acetic acid.

[Composition of fixing solution]

Ammonium thiosulfate	150 g
Anhydrous sodium sulfite	8.6 g
Sodium methasulfite	2.3 g

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Disodium ethylenediaminetetraacetate	0.5 g
Sodium carbonate	10 g
The above bleaching solution	100 ml
Water to make 1 litter	

Then, pH was adjusted to 7.0 using acetic acid and ammonium water.

[Composition of stabilization solution]

Formaldehyde (37% solution)	2 ml
5-chloro-2-methyl-4-isothiazoline-3-one	0.05 g
Emulgen 810	1 ml
Sodium formaldehyde sulfite additive	2 g
Water to make 1 litter	

Then, pH was adjusted to 7.0 using ammonium water and 50% sulfuric acid.

[Composition of replenisher of color development solution]

Potassium carbonate	40 g
Sodium acid carbonate	3 g
Potassium sulfite	7 g
Sodium bromide	0.5 g
Hydroxylamine sulfate	3.1 g
Sodium chloride	0.6 g
4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β -hydroxyethyl)-aniline sulfate	6.0 g
Potassium hydroxide	2 g

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Water to make 1 litter

Then, pH was adjusted to 10.12 using potassium hydroxide or 20%-sulfuric acid.

[Composition of replenisher of bleaching solution]

Ammonium Fe ethylenediaminetetraacetate	200	g
---	-----	---

Disodium ethylenediaminetetraacetate	2	g
--------------------------------------	---	---

Ammonium bromide	178	g
------------------	-----	---

Glacial acetic acid	21	ml
---------------------	----	----

Water to make 1 litter

Then, pH was adjusted to 5.6 using ammonia water or glacial acetic acid.

[Composition of replenisher of fixing solution]

Ammonium thiosulfate	200	g
----------------------	-----	---

Anhydrous sodium sulfite	15	g
--------------------------	----	---

Sodium methasulfite	3	g
---------------------	---	---

Disodium ethylenediaminetetraacetate	0.8	g
--------------------------------------	-----	---

Sodium carbonate	14	g
------------------	----	---

Water to make 1 litter

Then, pH was adjusted to 6.5. The replenisher of the stabilization solution was the same as the above stabilization solution.

The running process was carried out until a volume of color development replenisher solution twice as great as the volume of the color development tank was used for replenishment. With use of the color development solutions (B to H) obtained after the running process, the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

following test was carried out. That is, in order to examine the degree of the inactivation of each sample, the sample No. 14 (color development solution A) was processed by the processing steps described in Example-2 and the color development solutions were compared with reference to that in terms of the performance after the running process.

It should be noted that the sensitivity was expressed in a relative sensitivity with reference to that of the color development solution A before the running process, assumed 100.

The results were summarized in Table 4.

Table 4

Color developing agent		Sample No. used for running processing	Fog	Sensitivity	Gamma
Comp.	A	-(prior to running)	0.20	100	1.20
	B	26	0.19	68	0.89
	C	27	0.20	74	1.02
	D	28	0.19	71	0.93
Inv.	E	29	0.19	98	1.18
	F	30	0.18	96	1.20
	G	31	0.19	97	1.19
	H	32	0.20	95	1.17

THIS PAGE BLANK (USPTO)

As is clear from TABLE 4, the samples No. 26 to No. 28 that used the other antifoggants than those of the present invention exhibited significant inactivation of the color development solution due to the running process. On the other hand, the samples No. 29 to No. 32 that used the antifoggants of the present invention exhibited substantially no deterioration in the activation of the color development solution in spite of the running process.

THIS PAGE BLANK (USPTO)